

# 分散型複合材料の強化方法とその効果

— 第一報 分散粒子が球状の場合 —

細川 智生・川崎 仁士\*・光石 一太\*・林 慶次\*\*

岡山理科大学工学部機械工学科

\*岡山県工業技術センター

\*\*南海泉州製線鋼索株式会社

(昭和63年9月30日 受理)

## 1. 緒 言

現在、工業界においては機械や構造物は大型化・高速化の傾向にあり、このためには、より高強度の材料を使用しこれらの機械や構造物を軽量化する必要がある。したがって、高強度で軽量化に適する比強度の大きい新材料の開発が急務であり、セラミックスやアモルファス金属や高分子材料など開発研究が盛んに行なわれている。しかしながら、これらの新材料はじん性や加工性等種々な難点を有しており、まだ開発段階であって機械や構造物に利用されるに至っていない。また他方では、すでに開発された材料を適当に組合せた複合材料の開発も盛んであって、この方法によると強度だけでなく、他の耐蝕性や耐磨耗性など目的に応じて種々の性質の改善にも利用出来ることから注目されている。複合材料はクラッド材、コーテング材、繊維強化材、分散強化等あるが、特に強度の改善を目的にしたものは繊維による強化<sup>1)2)</sup>および粒子の分散による強化<sup>3)-7)</sup>である。中でも、分散強化法は技術的に製法が簡単なことから、最もよく利用されている。

金属材料における分散硬化あるいは析出硬化の機構については転位と粒子の相互作用として多くの研究がなされ最適条件も明らかにされ、多くの合金で利用されているが、高分子材料ではその機構も異なり、多くの実用材料が利用されているにもかかわらず、その多くは試行錯誤によって開発されたものであって、さらにそれ以上の改善の余地の有無については不明な場合が多い。そこで、本研究では、数種の素材を組み合わせた分散型複合材料に着目し、現在良く使われている高分子材料を取り上げ、これに適切な強度を付加するための最適な方法と改良限界について検討を加えた。

本論文では、第一報として、母材に高分子材料を分散粒子に球形の無機材料を使用した場合を想定して有限要素法を用いて解析した。また、解析結果の妥当性を検討するため、ポリプロレンに炭酸カルシウムを分散した材料を用いて、解析結果の妥当性を実験的に検討を加えた。

## 2. 1 解析方法

解析方法として、弾塑性体の有限要素法を用いた。この方法は金属材料等の弾塑性問題における解法は、すでに多くの解説書が出版されているが<sup>8)</sup>、高分子材料のように弾性常数が非常に小さい場合にはこの方法を直接適用することが出来ないため、弾性域においても塑性変形と同様ひずみ増分法を適用した。

ひずみ増分量は弾性域および塑性域で変形量最大の要素で各ひずみ成分が0.5%以下になるように、また弾性域から塑性域へ移行する場合は降伏応力値の0.1%を越さないように設定した。降伏関数および塑性ポテンシャルは(1)式に示すミーゼスの等法硬化型の降伏条件を採用した。

$$F = (\sigma_x - \sigma_y)^2 + (\sigma_y - \sigma_z)^2 + (\sigma_z - \sigma_x)^2 + 6(\tau_{xy}^2 + \tau_{yz}^2 + \tau_{zx}^2) \quad (1)$$

また、応力-ひずみの関係式は引っ張り試験結果から得られる真応力-対数ひずみ曲線より

$$\begin{aligned} \text{弾性域} \quad \sigma &= E\varepsilon^e \\ \text{塑性域} \quad \sigma &= A(\varepsilon^p)^n + \sigma_0 \end{aligned} \quad (2)$$

で近似した。ただし、 $\varepsilon^e$ は弾性ひずみ、 $\varepsilon^p$ は塑性ひずみ、 $\sigma_0$ は降伏応力、 $E$ はヤング率、 $A$ 、 $n$ は材料定数であり、計算に用いた値を表1に示す。

## 2. 2 複合材料のモデル化

複合材料中の分散粒子は、一般に図1 aのようにランダムな分布をしているが、ここでは材料全体の平均的な性質を知ることが目的であるため、これを均等な分布と仮定し、図1 bのような母材中に粒子が均一に分散したモデルを用いた。この場合、ある粒子について考えれば、他の部分との合同性があり、また、対称性のために、図1 cの斜線部について解析を行えば十分である。要素の分割は図2のように行った。節点数は243、要素数は494である。各要素について、弾性・塑性領域において、ひずみ増分理論を適用しているため、計算の各ステップごとに形状に対する修正した。

表1 材料定数

層	弾性率 kg/mm <sup>2</sup>	降伏応力 kg/mm <sup>2</sup>	加工硬化定数 A	n	備考 (材料名)
母 相	70	1.40	6.107	0.365	ポリプロピレン
分散粒子	10	0.012	0.912	0.459	
お よ び	1,000	...	...	...	
境 界 層	2,000	...	...	...	炭酸カルシウム
	4,000	...	...	...	

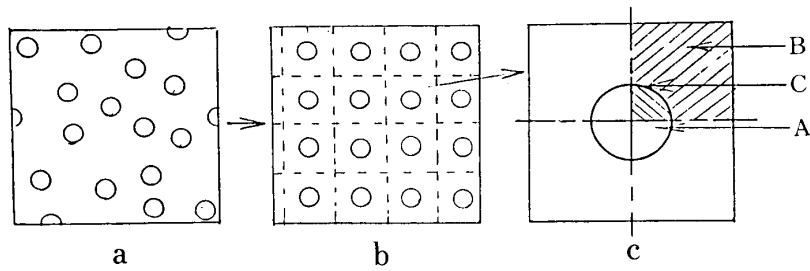


図1 複合材料のモデル。aは通常の分散状態。bはモデル化した分散状態。cは解析範囲。Aは分散粒子、Bは母相、Cは境界層を示す。

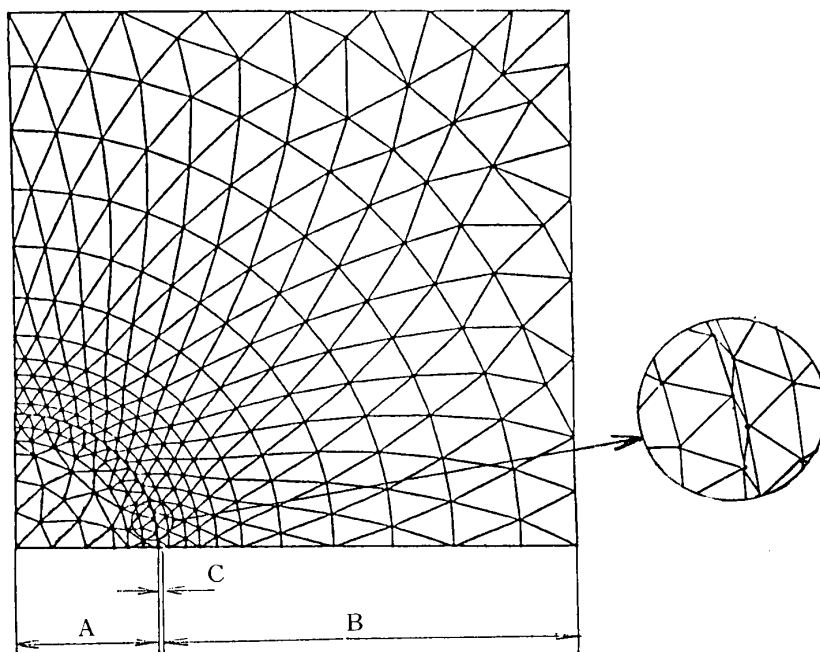


図2 要素分割。Aは分散粒子、Bは母相、Cは境界層を示す。分散粒子の体積分率は5%。

### 2.3 分散粒子と境界層

一般に、高分子材料に無機物を混入する場合、密着性や分散性を改善する目的でカップリング処理を施すことが多い。これが境界層を形成しているため第三層の全体に与える影響を調べるため、境界層の弾性率を $10 \sim 4,000 \text{ kg/mm}^2$ 、境界層の厚さを分散粒子直径の $0.2 \sim 4.2\%$ 、分散粒子の含有率を体積比で $5\%$ としその弾性率を $10 \sim 4,000 / \text{mm}^2$ と変化させたが、代表的な値として、ポリプロピレンに数 $\mu$ の炭酸カルシウムを混入した場合を考え境界層の厚さを分散粒子直径の $0.2\%$ 、分散粒子の弾性率 $2,000 \text{ kg/mm}^2$ を中心にした。また、分散粒子の大きさはこのような解法では比例則が成立するため無次元化した。母相については種々考えられるが、傾向的には同一であると考えられるのでポリプロピレンの値をそのまま利用した。

## 2. 4 実験方法

実験に用いた試料は、ポリプロピレン（昭和電工製・ショウアロマ SA710）単体及び、このポリプロピレンに炭酸カルシウム（備北粉化工業製・ソフトン2200）を体積分率5%で混合したものである。

成形は電熱ロール機で180℃で8分間混練し、圧縮プレス機で230℃で5分間与熱、5分間加圧したのち、冷却プレス機で20℃で3分間加圧して行った。これより平行部が $5 \times 3 \times 0.3\text{mm}$ の試験片を切りだし、2.0mm/minで、単軸引っ張り試験をした。

## 3. 結果および考察

### 3. 1 実験値と計算値の比較

ポリプロピレン単体の引っ張り試験結果を図3に、また、この結果を真応力-対数ひずみに換算して（2）式で近似した結果を表1に示す。さらに、この近似した値を用いて2図の全要素がポリプロピレンとしての計算した結果を図3にかさねて記入した。この図から明らかなように本計算に用いたような解析方法で5%程度までよい一致を示していることが解る。次にモデルの妥当性を検討するために、ポリプロピレンに炭酸カルシウムを体積で5%分散した場合の実験結果を図4に示す。変形後の顕微鏡観察で母相と分散粒子の境界に空隙が生じていることから、計算ではこれらの間に密着性がないものとして計算した。この場合もポリプロピレンの場合と同様ほぼ5%までの良い一致を示しておりこの解析方法とモデルは5%以下の変形に適用できることを示している。

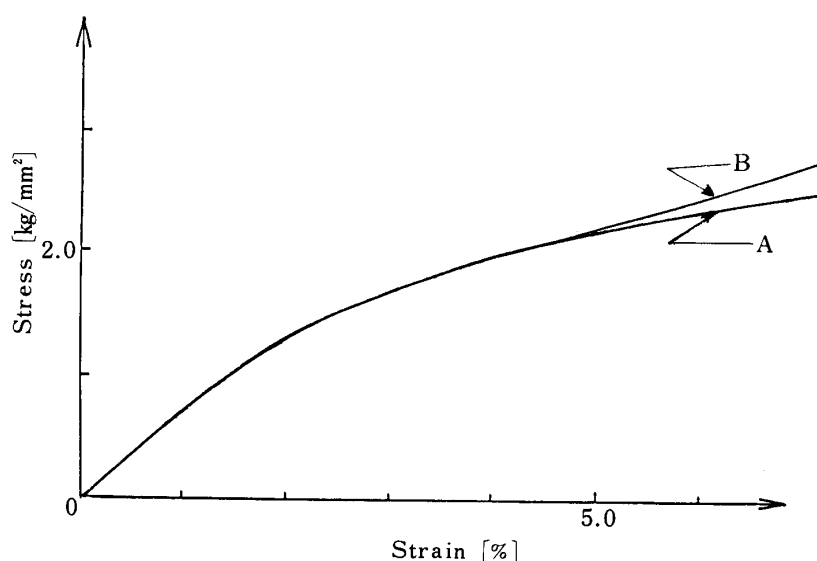


図3 ポリプロピレンの引っ張り試験結果（A）および計算結果（B）。

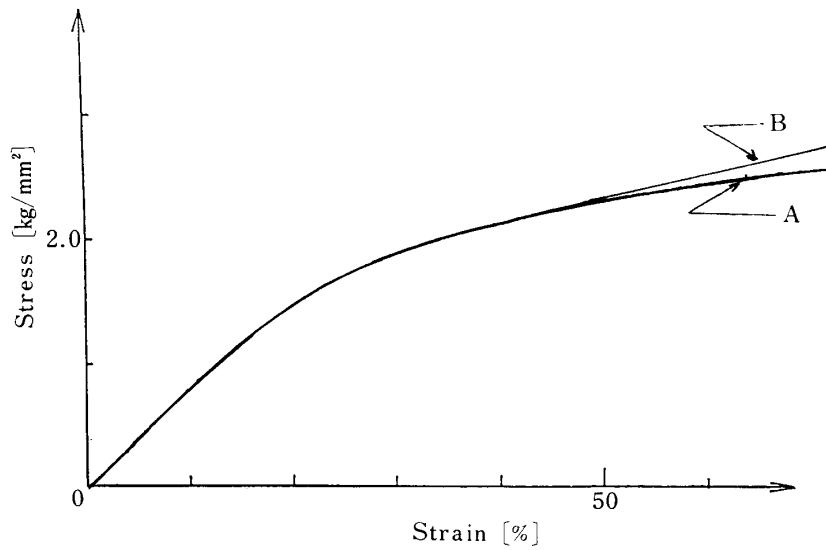


図4 炭酸カルシウムを5%分散したポリプロピレンの引っ張り試験結果 (A) および計算結果 (B)。

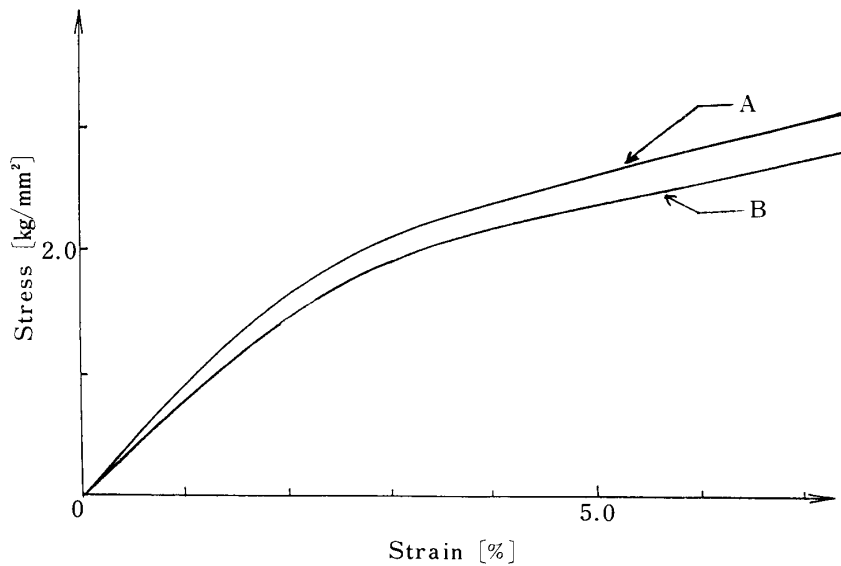


図5 母相と分散粒子が完全に密着している場合 (A) と密着していない場合 (B) の比較。

### 3. 2 境界層の影響

母材と分散粒子が完全に密着している場合と分離されている場合の計算結果を、それぞれ図5に示した。この図は母材がポリプロピレン、分散粒子が炭酸カルシウムとした場合であって5%程度ののび変形に対して分散粒子はほとんど変形をしていない。したがって密着性が良い場合には母相が分散粒子によって変形が大きく拘束され弾性率や強度は大幅に改善されている。これに対して、密着していない場合には分散粒子は軸方向の力を分

担していないし、拘束も幅方向の圧縮に対するのみであるにもかかわらずその性質はポリプロピレン単体よりもやや改善されている。この結果より、母材と分散粒子の密着性のよい材料を用いることが、分散強化法の重要な条件の一つである。

しかし、無機材料をそのまま有機材料に混合分散した系では、本実験で使用したポリプロピレンと炭酸カルシウムの複合材料のように密着性の不良な場合が一般的である。このような場合には、使用目的に即した強度を付加するために、分散粒子に用いる無機材料の表面改質を行い母材との密着性をあげることが必須となる。このために、真空蒸着やカップリング処理などが行われているが、これによって母材と分散粒子を密着させるための境界層を形成する。そこで、このような境界層が存在する場合について検討した。

境界層の性質を変えた場合の計算結果を図6に示した。この図において、前図と同様ポリプロピレンと炭酸カルシウムの分散材で弾性率がそれぞれ $70\text{kg/mm}^2$ と $2,000\text{kg/mm}^2$ であるのに対し境界層は弾性率 $10\sim 4,000\text{kg/mm}^2$ 、厚さ粒子直径の $0.2\%$ とした。境界層の弾性率が母相と分散粒子の間では弾性率や強度にほとんど差はなく図の弾性率 $1,000\text{kg/mm}^2$ の線と重なり、引っ張り変形 $2\sim 4\%$ で図5の完全密着の場合より強度がやや低下していることが認められるが $5\%$ の変形ではほぼ同程度になっている。弾性率がこれより大きくても小さくても強度は低下するが、これらの強度にはそれ程大きな差異は認められない。しかし、応力の分布状態が異なっている。図7は $5\%$ 変形時の分散粒子付近の応力分布を示し、aは強度が最も高い境界層の弾性率 $1,000\text{kg/mm}^2$ の場合であって粒子内の応力は $3.5\text{kg/mm}^2$ 以上で特にきわだった応力集中が生じていない。これに対して、bおよびcは境界層の弾性率がそれぞれ10および $4,000\text{kg/mm}^2$ の場合であって、いずれも粒子の負担する応力はaに比して小さく、また、境界層付近に大きな応力集中が認められる。このことは本計算で考慮してい

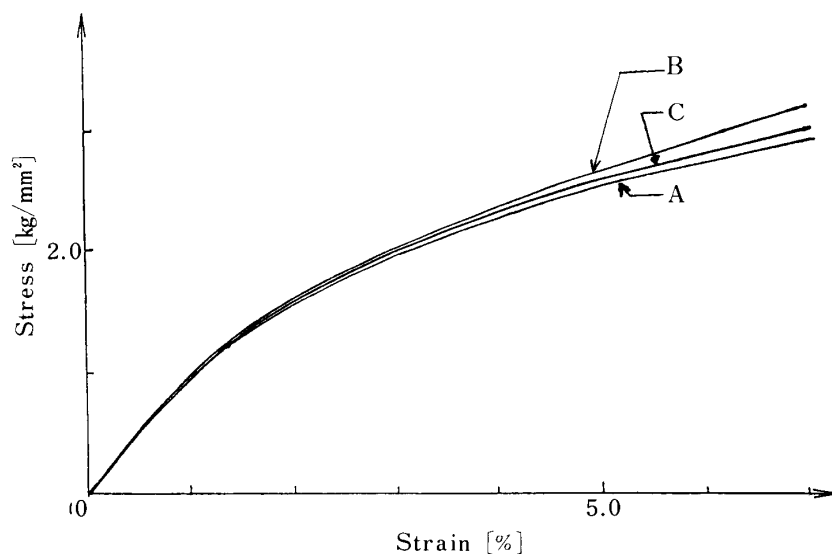


図6 境界層の影響。境界層の弾性率は (A) 10, (B) 1,000および (C) 4,000 $\text{kg/mm}^2$ 。

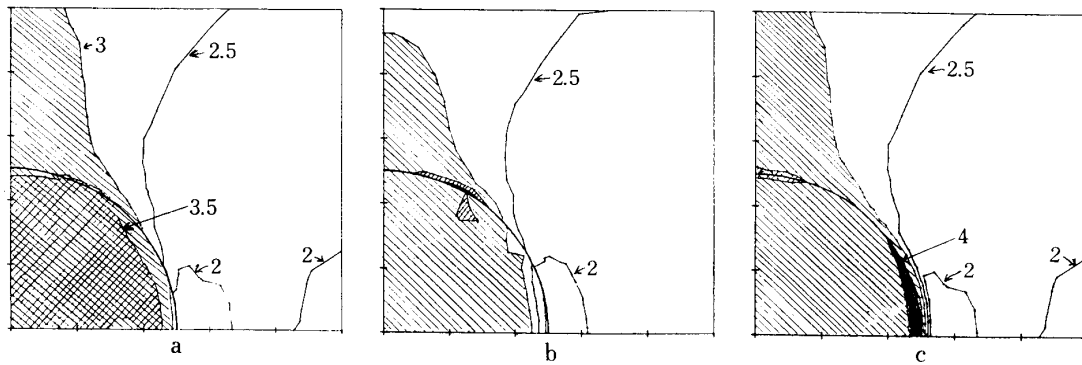


図7 分散粒子近傍の応力分布。a, b および c は境界層の弾性率がそれぞれ1,000, 10 および 4,000 $\text{kg/mm}^2$ の場合。上下方向が引っ張り軸方向と平行である。図中の数字は相当応力を示し、単位は $\text{kg/mm}^2$ 。

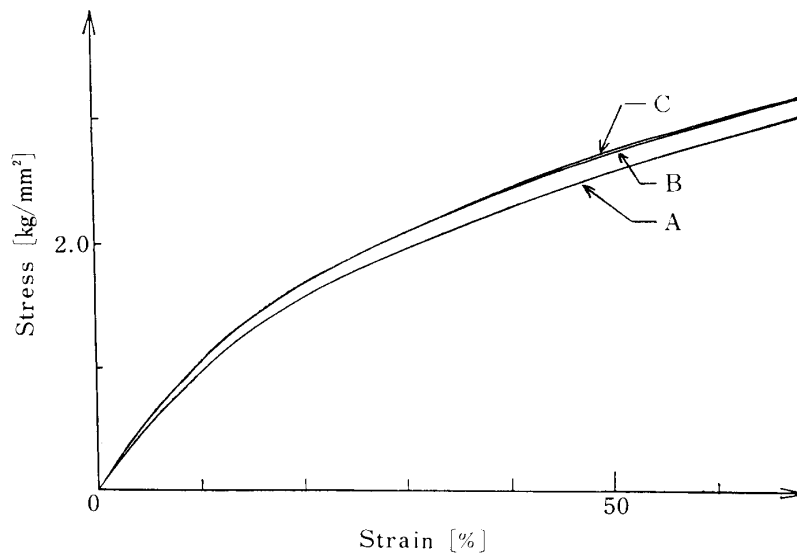


図8 境界層の厚みの影響。境界層の厚みは粒子直径の(A)0.2%, (B)3.0%および(C)4.2%。

ないが境界層の破壊や剥離が起こりやすいことを示しており、このような境界層を用いることは望ましくない。

境界層の厚さを変えた場合の計算結果を図8に示す。ここでは境界層の厚みが増えるにともない全体の強度の改善されるが、有効なのは厚さが分散粒子の直径の3%程度までである。

### 3.3 分散粒子の影響

図9は母相の弾性率を70 $\text{kg/mm}^2$ とし、分散粒子の弾性率を10 $\text{kg/mm}^2 \sim 4,000\text{kg/mm}^2$ と変化し、境界層の弾性率を母相と分散粒子の平均とし厚みを分散粒子の0.2%とした場合の計算結果である。この図で、分散粒子の弾性率が10 $\text{kg/mm}^2$ と母材よりも低い場合には、弾性率と強度

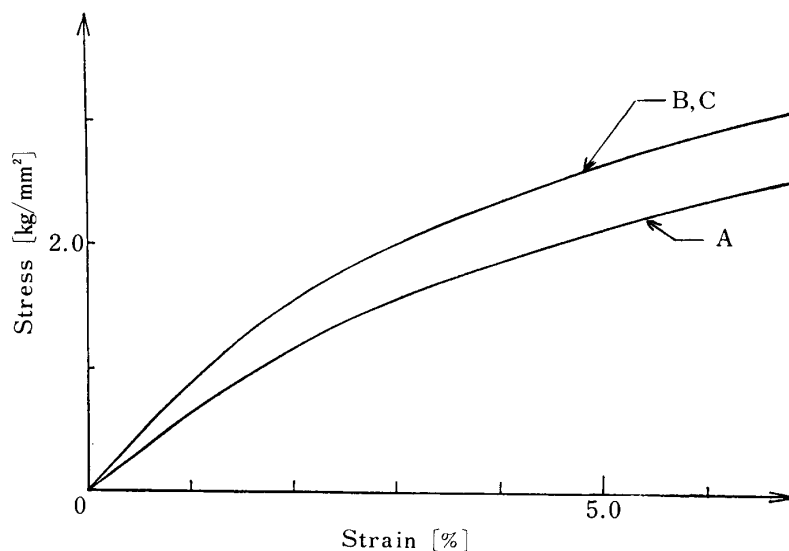


図9 分散粒子の影響。粒子の弾性率は (A) 10, (B) 1,000および (C) 4,000kg/mm<sup>2</sup>。

はともに母材単体の場合よりも低くなっている。また、母材よりも高い弾性率の材料を用いた場合には、粒子の弾性率の増加にともない弾性率と強度がともに上昇するが、弾性率が1,000kg/mm<sup>2</sup>以上になるとその増加はほとんど認められない。このときの、複合材料にしたための改善率は母材に比較して弾性率で35%、5%伸び時の強度で20%程度である。分散粒子弾性率がある程度以上になっても改善が認められないのは、これらの応力およびひずみ分布にほとんど差異が認められないこと、およびひずみが非常に小さいことからこのような材料は剛体とほぼ同一の挙動をしているものと思われる。したがって、分散粒子としては母相の十倍以上の弾性率を有していれば十分である。

### 3. 4 最適条件とその効果

以上の計算結果より、分散粒子として母材と密着性が良く、母材の弾性率の十倍以上の弾性率の材料を用いることが望ましい。また、密着性がない材料に対してはカップリング処理が有効であって、この場合、材料は三層構造となり境界層には母材と分散粒子の間の弾性率をもつものが適しており、密着性良好な場合と同程度の性質がえられる。また、この境界層の厚みを分散粒子の直径の3%以上によりさらに改善される。しかし、これらの方法によって得られる効果は、母材単体に比べて弾性率で35%、5%ひずみ時には20%程度の強度改善であって球状の分散粒子では飛躍的な改善は望めない。

## 4. 結 言

本研究は、軽量な高分子材料に強化を目的に無機材料を分散した場合について有限要素法を用いて最適条件とその限界について検討して次のような結果を得た。



- (1) 弾塑性有限要素法に塑性ポテンシャルにミーゼスの等方硬化型降伏条件を、また、弾性率および塑性域にひずみ増分法を適用することによって高分子材料に適用できた。
- (2) 分散モデルとして均等な規則的分布で材料の平均的な性質を近似できる。
- (3) 分散粒子の弾性率は母相のそれより約10倍以上あれば十分である。
- (4) カップリング処理による境界層の弾性率は母相と分散粒子の間であることが望ましい。  
また、厚みは分散粒子の3%以上あることが望ましい。
- (5) これらの方法によって、改良される量は弾性率が35%、5%歪みの強度で20%程度である。

#### 参考文献

- 1) Hassim, A., Composites 26 (1986) 67
- 2) Rikards, R. B., Teters, G. A., Upitis, Z. T., USSR Symp Fract Compo Ist (1978) 267
- 3) Nezbedová, E., Davidovic, I., Plaste Kautschuk 33 (1986) 228
- 4) Deruntz, J. A., Hoffman, O., Trans. ASME, Series E, 36 (1969) 551
- 5) Rizzo, R. R., J. Composite Mater., 3 (1969) 202
- 6) Akbarzaden, A., Adams, D. F., Fiber Sci. Tech., 9 (1976) 277
- 7) 小野岡竜三 材料, 21 (1972) 981
- 8) 例えば“続・初心者のための有限要素法”日本材料学会編 (1982) 1

## The Methods of Reinforce and their Effects on the Dispersed Composite Materials

Norio HOSOKAWA, Hitosi KAWASAKI\*,  
Kazuta MITUISI\* and Keiji HAYASI\*\*

*Department Mecamical engineering,*

*Callege of Engineering, Okayama*

*University of Science*

*\*Industrial Technology Center of Okayama Prefecture*

*\*\*Nankai Senshu Wier & Roope Co ; LTD*

(Received September 30, 1988)

The plastic materials dispersed inorganic fillers were studied for reinforce. The results are follows.

- (1) The stresses were calculated by using finite element method for elastic and plastic deformation. In this method, yield surface of isotropic hardening was applied. The calculated stress-strain curves for polypropylene include fillers of calcium carbonate were well agreed with experimental results.
- (2) The average properties can be analysed with good agreement by using simple model for dispersion.
- (3) The best condition of elastic modulus in filler is more than 10 times of that in matrix.
- (4) The best condition of elastic modulus in interface layer is more than that in matrix and less than of filler.
- (5) The improved values are 35% in elastic modulus and 20% in strength at 5% tensile deformation.